

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

PAT-NO: JP403237181A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03237181 A

TITLE: ACRYLIC TACK AGENT COMPOSITION AND ADHESIVE TAPE,
LABEL
AND SHEET USING SAME

PUBN-DATE: October 23, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NAKAYAMA, MASARU

OYAMA, YASUHIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SEKISUI CHEM CO LTD

N/A

APPL-NO: JP02032835

APPL-DATE: February 14, 1990

INT-CL (IPC): C09J133/10, B32B007/12 , C09J007/02

US-CL-CURRENT: 526/320

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the title composition excellent in tack performance at severe low temperatures, thus suitable for adhesive tapes for frozen foods, tags for baggages, etc., by incorporating a specific (meth)acrylic copolymer with a specified amount of a polyfunctional group-contg. organic (organometallic) compound as crosslinking agent.

CONSTITUTION: The objective composition can be obtained by incorporating (A)

100 pts.wt. of a polymer (pref. 400000-800000 in weightaverage molecular weight) produced by copolymerization between (1) 99. 9-95 wt.% of a 4-12C alkyl group-carrying (meth)acrylic alkyl ester (pref. 2-ethylhexyl acrylate) and (2) 0.1-5wt.% of a monoester (pref. hydroxyethyl acrylate) of hydroxyethyl (meth)acrylate and a dicarboxylic acid with (B) 0.001-5 pts.wt. of a polyfunctional group-carrying organic (organometallic) compound (e.g. epoxy resin) as crosslinking agent.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平3-237181

⑤ Int. Cl.³C 09 J 133/10
B 32 B 7/12
C 09 J 7/02

識別記号

JDE
JJW

庁内整理番号

8016-4J
6804-4F
6770-4J

④ 公開 平成3年(1991)10月23日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

④ 発明の名称 アクリル系粘着剤組成物及び粘着テープ、ラベル、シート

② 特 願 平2-32835

② 出 願 平2(1990)2月14日

⑦ 発 明 者 中 山 勝 京都府長岡京市神足3丁目13番19号

⑦ 発 明 者 大 山 康 彦 京都府京都市左京区浄土寺南田町144番地

⑦ 出 願 人 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

明 細 書

発明の名称

アクリル系粘着剤組成物及び粘着テープ、ラベル、シート

特許請求の範囲

- 炭素数4～12のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル99.9～95重量%と、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとジカルボン酸とのモノエステル0.1～5重量%とを共重合した重合体100重量部に、架橋剤として多官能基を有する有機化合物又は有機金属化合物0.001～5重量部を配合してなるアクリル系粘着剤組成物。
- 請求項1記載のアクリル系粘着剤組成物を用いた粘着テープ、ラベル、シート。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、特に厳しい低温での粘着性能に優れたアクリル系粘着剤組成物及び粘着テープ、ラベル、シートに関する。

(従来の技術)

アクリル系粘着剤は、粘着力、凝集力などの粘着性能及び耐候性、耐油性などに優れ、粘着テープ、ラベル、シートなどの製造に広く使用されている。

従来のアクリル系粘着剤には、 α -ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどのガラス転移点が比較的 low 粘着性のポリマーを形成し得る(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とし、これに凝集力を向上させる成分として、アクリル酸やヒドロキシエチルアクリレートなどの官能基を有するモノマー、その他メタクリル酸メチルや酢酸ビニルなどのガラス転移点が比較的高いポリマーを形成し得るビニル系モノマーを共重合した重合体を使用されている。

(発明が解決しようとする課題)

ところが、この種の従来のアクリル系粘着剤は、粘着力と凝集力とのバランスや高温での粘着剤の流れや側面からはみ出し等の問題から、

重合体のガラス転移温度を低くすることには限界があり、そのガラス転移温度はせいぜい -20°C 前後とされていた。

それゆえ、従来のアクリル系粘着剤を用いた粘着テープ、ラベル、シートなどは、 0°C ～ 5°C 程度の低温での使用では問題がないが、例えば最近多くなっている -20°C ～ -40°C という厳しい低温での保存や輸送では、タックとともに粘着力が極端に低下して剥がれ易く、使用に充分耐えられないという問題がある。

本発明は、上記の問題を解決するものであり、その目的とするところは、厳しい低温での保存や輸送にも充分に耐え得る粘着性能を有するアクリル系粘着剤組成物及び粘着テープ、ラベル、シートを提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明のアクリル系粘着剤組成物は、炭素数4～12のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル99.9～95重量%と、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとジカルボン

酸とのモノエステル0.1～5重量%とを共重合した重合体100重量部に、架橋剤として多官能基を有する有機化合物又は有機金属化合物0.001～5重量部を配合してなる。

また、本発明の粘着テープ、ラベル、シートは、上記のアクリル系粘着剤組成物を用いることを特徴とする。以上の構成により前記の目的が達成される。

本発明に用いる炭素数4～12のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、*n*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、イソノニルアクリレート、デシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート等のガラス転移点が高く粘着性のポリマーを形成し得るモノマーが好適に用いられる。これらの中でも、2-エチルヘキシルアクリレートが最も好ましい。

また、本発明に用いるヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとジカルボン酸とのモノエス

テルにおいて、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの中では、ヒドロキシエチルアクリレートが好ましい。また、ジカルボン酸としては、琥珀酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等のガラス転移点が高いポリマーを形成し得るモノマーが好適に用いられる。

なお、これらのモノマーには、(メタ)アクリル酸、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、酢酸ビニル、スチレン、アクリルアミド、塩化ビニリデン等のガラス転移温度が比較的高いポリマーを形成し得るビニル系モノマーを、必要に応じて少量共重合させることができる。

しかして、重合体を構成する炭素数4～12のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル成分は99.9～95重量%とされ、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとジカルボン酸とのモノエステル成分は0.1～5重量%とされる。

その理由は、上記の(メタ)アクリル酸アルキルエステル成分が99.9重量%を超え上記のモノエステル成分が0.1重量%未満では、粘着剤の凝集力が低下し被着体への糊残りや高温(例えば 80°C)での側面からのはみ出し等が発生し、また粘着テープ、ラベル、シートなどの打抜加工性も悪くなるからである。逆に、上記の(メタ)アクリル酸アルキルエステル成分が95重量%未満で上記のモノエステル成分が5重量%を超えると、モノマー成分が0.2重量%未満では、重合中にゲル状物が発生し、これを用いて粘着剤とした場合に十分な効果が得られないからである。

その他のビニル系モノマー成分は、必要に応じて用いられるものであり、上記の主要成分との関係から、4.9重量%以下とされる。

上記の各モノマー成分からなる重合体は、一般にベンゾイルパーオキサイ、アゾイソブチロニトリル等の熱重合開始剤を用いる常法の溶液重合や塊状重合、或いは過硫酸カリウム等の熱

重合開始剤を用いる常法の乳化重合で得ることができる。また、光熱重合開始剤を用いて光又は放射線を照射して得ることもできる。

かかる重合体の分子量は、重量平均分子量(GPC法で測定)で20~100万に調節するのが好ましく、より好ましくは40~80万に調節される。分子量を調節するために、ラウリルメルカプタン等の連鎖移動剤を使用してもよい。

そして、この重合体のガラス転移温度は-25℃以下に調節するのが好ましく、より好ましくは-35℃以下に調節される。上記のガラス転移温度が-25℃よりも高くなると、-20℃~-40℃という厳しい低温で粘着性能が低下していく。

ここでいうガラス転移温度は、粘弾性スペクトロメーター(例えば、岩本製作所製)により上記重合体の動的粘弾性挙動を周波数10Hzにて測定し、その貯蔵弾性率と損失弾性率との比($\tan \delta$)である損失正接曲線のピークを示す温度で表したものである。

さらに、本発明においては、上記の重合体に、

架橋剤として多官能基を有する有機化合物又は有機金属化合物が配合される。このような架橋剤としては、上記重合体のカルボキシル基又は水酸基と反応し得るエポキシ樹脂、ポリイソシアネート、メラミン樹脂、アルキルエーテル化メラミン樹脂、尿素樹脂、多価金属塩、金属キレート、アジリジン化合物等が用いられる。

かかる架橋剤は、重合体100重量部に対して0.001~5重量部が配合される。架橋剤の配合量が0.001重量部未満の場合は、凝集力が不足する。逆に、架橋剤の配合量が5重量部を越える場合は、粘着力やタックが低下する。

なお、必要に応じて、炭酸カルシウム、酸化チタン等の充填剤や増量剤、その他一般に用いられているテルペン系、ロジン系、石油樹脂系等の粘着付与樹脂を少量配合してもよい。しかし、これらの配合剤は、一般に粘着剤のガラス転移温度の上昇を伴い、低温特性が低下する傾向があるので、できるだけ配合しないほうがよい。

このようにして、本発明のアクリル系粘着剤組成物が得られる。

そして、この粘着剤組成物は、例えば、有機溶剤に溶解された溶液として、これを紙、織布、不織布、セロハン、各種プラスチックフィルム、発泡シート、金属箔等の支持体に塗布し、例えば80~120℃程度の温度で数分間加熱乾燥することにより重合体を架橋剤により架橋させ、それにより支持体に粘着剤の層が設けられた粘着テープ、ラベル、シートが得られる。

また、上記の粘着剤組成物の溶液を、紙、織布、不織布に含浸させ、上記と同様にして架橋させ、それにより紙、織布、不織布に粘着剤が含浸された粘着テープ、ラベル、シートが得られる。また、上記の粘着剤組成物の溶液を、剥離性の支持体に塗布し、前記と同様にして架橋させ、それにより剥離性の支持体に粘着剤の層が設けられた粘着テープ、ラベル、シートが得られる。

このようにして、本発明の粘着テープ、ラベ

ル、シートが得られる。

本発明のアクリル系粘着剤組成物は、炭素数4~12のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル成分99.9~95重量%と、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとジカルボン酸とのモノエステル成分0.1~5重量%とを構成成分とする重合体を用いる点で、従来技術に比べ特異である。

すなわち、上記の重合体に、その構成成分としてヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとジカルボン酸とのモノエステル成分0.1~5重量%が含有されていると、主成分である上記の(メタ)アクリル酸アルキルエステル成分の有する低いガラス転移温度を殆ど維持したままで、上記重合体に凝集力を付与することができる。

そして、この凝集力が付与された重合体100重量部に対して多官能基を有する有機化合物又は有機金属化合物からなる架橋剤を0.001~5重量部配合し加熱することにより、重合体の残存カルボキシル基と架橋剤の官能基とが反応す

る。それにより特に厳しい低温での粘着性と凝集性との良好なバランスとタックとが発現する。

また、このようなアクリル系粘着剤組成物を用いた本発明の粘着テープ、ラベル、シートも、上記と同様に特に厳しい低温での粘着性と凝集性との良好なバランスとタックとが発現する。

(実施例)

以下、本発明の実施例及び比較例を示す。なお、アクリル系粘着剤組成物の粘着性能は、次の方法により評価した。

(1)試験片の作成

製造したアクリル系粘着剤組成物の溶液を、乾燥後の糊厚が約 25μ になるように剥離ライナー上に塗布し、 100°C で3分間加熱乾燥した後、これをポリエチレン製の合成紙からなる支持体(基材)に転写し、その後 40°C で7時間加熱エージングして粘着テープを作成した。この粘着テープについて粘着性能(粘着力、保持力、タック)を測定した。

(2)粘着力の測定

JIS Z 0237 に準拠し、上記粘着テープの試験片の粘着面が上を向くように、 30° の傾斜角度を持ったステンレス板に固定し、 23°C 及び -10°C の雰囲気温度で、上記の粘着テープの試験片(長さ 100mm)の粘着面に、非粘着の助走路が 100mm となる位置より鋼球を転がし、粘着面で停止する鋼球の最大径(鋼球の径は $2\sim 32/32$ インチで、その32倍の数値)でボールタック値を表す。

(5)プローブタックの測定

上記粘着テープの試験片の粘着面が上を向くように、水平なステンレス板に固定し、 -30°C の雰囲気温度で、上記の粘着テープの試験片の粘着面に、鋼製円柱型プローブ(長さ $10\text{mm}\times$ 直径 11mm)の曲面をその自重で 0.5 秒間接触させ、このプローブを持ち上げる時の最大荷重($\text{g}/$ 円柱 10mm 長)をばね秤で測定し、これをプローブタック値とする。

実施例1

1ℓのセパラブルフラスコに、2-エチルヘ

JIS Z 0237に準拠し、上記粘着テープの試験片(幅 10mm 、長さ 300mm)の一端から長さ 120mm の部分、 2kg のローラーで一往復させて研磨されたステンレス板(SP)及びポリエチレン板(PE)に 23°C の温度で貼り付け、 23°C 及び -30°C の雰囲気温度で、この粘着テープの他端をインストロン引張試験機で $300\text{mm}/\text{min}$ の速度で 180° 度角反対方向に引剥がし、その時の引き剥がし抗力($\text{g}/25\text{mm}$ 幅)を測定した。

(3)保持力の測定

JIS Z 0237に準拠し、上記粘着テープの試験片(幅 25mm)の一端部分を、研磨されたスチール板(SP)に 23°C の温度で、接着面積が幅 25mm 、長さ 25mm となるように 2kg のローラーで一往復させて貼り付け、これに荷重 1kg の重りをテープ下端に固定し、 40°C の雰囲気温度で吊し、粘着テープが落下するまでの時間を測定し、24時間で落下しない場合は、ずれた距離(mm)を測定した。

(4)ボールタックの測定

キシルアクリレート97重量部とヒドロキシエチルアクリレートと琥珀酸とのモノエステル(HO A-M S: 共栄社油脂工業製)3重量部と、酢酸エチル100重量部とラウリルメルカプタン 0.15 重量部とを添加し、均一に混合した後昇温し、酢酸エチルの還流下にてアゾイソブチロニトリルを1時間毎に 0.01 重量部滴下して6時間常法により共重合を行った。

得られた共重合体溶液において、固形分の共重合体は、2-エチルヘキシルアクリレート成分97重量%とヒドロキシエチルアクリレートと琥珀酸とのモノエステル(HO A-M S)成分3重量%とからなり、その重量平均分子量が52万、ガラス転移温度が -40°C であった。なお、重量平均分子量はゲル透過クロマトグラフィーで測定し、ガラス転移温度は粘弾性スペクトロメーター(岩本製作所製)で測定した。

この共重合体溶液の重合体固形分100重量部に対して、架橋剤としてアルミニウムアセチルアセトネート 0.25 重量部を少量の酢酸エチルに

溶かして均一に混合してアクリル系粘着剤組成物の溶液(重合体固形分50重量%)を調製した。

このアクリル系粘着剤組成物の溶液について、前記の方法で上質紙を支持体(基材)とした粘着テープの試験片を作り、その粘着性能(粘着力、保持力、タック)を測定した。その結果を第1表に示す。

実施例2

実施例1と同様な常法の溶液重合により、2-エチルヘキシルアクリレート成分97重量%とヒドロキシエチルアクリレートとフタル酸とのモノエステル(HOA-MPL: 共栄社油脂工業(株)製)成分3重量%とからなり、その重量平均分子量が53万、ガラス転移温度が -42°C の重合体の酢酸エチル溶液(重合体固形分50重量%)を製造した。

この溶液の重合体固形分100重量部に対して、架橋剤としてトルエンジイソシアネート0.5重量部を少量の酢酸エチルに溶かして均一に混合してアクリル系粘着剤組成物の溶液を調製した。

前記の方法でポリエチレン製の合成紙を支持体(基材)とした粘着テープの試験片を作り、その粘着性能(粘着力、保持力、タック)を測定した。その結果を第1表に示す。

比較例1

実施例1と同様な常法の溶液重合により、n-ブチルアクリレート成分96重量%とアクリル酸成分4重量%とからなり、重量平均分子量が62万、ガラス転移温度が -23°C の重合体の酢酸エチル溶液(重合体固形分50重量%)を製造した。

この溶液の重合体固形分100重量部に対して、架橋剤としてアルミニウムアセチルアセトネート0.25重量部を少量の酢酸エチルに溶かして均一に混合してアクリル系粘着剤組成物の溶液を調製した。

このアクリル系粘着剤組成物の溶液について、前記の方法でポリエチレン製の合成紙を支持体とした粘着テープの試験片を作り、その粘着性能(粘着力、保持力、タック)を測定した。そ

このアクリル系粘着剤組成物の溶液について、前記の方法でポリエチレン製の合成紙を支持体(基材)とした粘着テープの試験片を作り、その粘着性能(粘着力、保持力、タック)を測定した。その結果を第1表に示す。

実施例3

実施例1と同様な常法の溶液重合により、2-エチルヘキシルアクリレート成分97重量%とヒドロキシエチルアクリレートとヘキサヒドロフタル酸とのモノエステル(HOA-HH: 共栄社油脂工業(株)製)成分3重量%とからなり、その重量平均分子量が48万、ガラス転移温度が -43°C の重合体の酢酸エチル溶液(重合体固形分50重量%)を製造した。

この溶液の重合体固形分100重量部に対して、架橋剤としてアルミニウムアセチルアセトネート0.25重量部を少量の酢酸エチルに溶かして均一に混合してアクリル系粘着剤組成物の溶液を調製した。

このアクリル系粘着剤組成物の溶液について、

の結果を第1表に示す。

比較例2

常法の溶液重合により、2-エチルヘキシルアクリレート成分96.5重量%とアクリル酸成分3重量%と2-ヒドロキシエチルメタクリレート成分0.5重量部とからなり、重量平均分子量が75万、ガラス転移温度が -24°C の重合体の酢酸エチル溶液(重合体固形分50重量%)を製造した。

この溶液の重合体固形分100重量部に対して、架橋剤としてトルエンジイソシアネート0.5重量部を少量の酢酸エチルに溶かして均一に混合してアクリル系粘着剤組成物の溶液を調製した。

このアクリル系粘着剤組成物の溶液について、前記の方法でポリエチレン製の合成紙を支持体(基材)とした粘着テープの試験片を作り、その粘着性能(粘着力、保持力、タック)を測定した。その結果を第1表に示す。

なお、表中で*印を付した数値は、粘着剤が硬くなってぎざぎざになって(スリップスチッ

クという) 剥離したこと意味し、数値のばらつきが非常に大きい。

以上の実施例及び比較例から、実施例のアクリル系粘着剤組成物及び粘着テープは、比較例のアクリル系粘着剤組成物及び粘着テープに比べ、常態では勿論のこと、例えば-30℃の厳しい低温下でも良好な粘着性能を保持していることがわかる。

特に、比較例に比べ、厳しい低温下でのPE粘着力においてスリップスチックが発生せず、このことからPE(ポリエチレン)製の包装資材が多く使用されている冷凍包装用の粘着テープ、ラベル、シートとして好適であることがわかる。

また、実施例1、2、3における粘着テープを、80℃の高温で1週間保管して変化を観察したが、粘着剤の流れや側面からのはみ出し等の不具合はなく、耐熱性もすぐれている。また、打抜きによるラベル加工適性にも問題はなかった。

第1表

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
重合体	2-エチルヘキシルアクリレート成分(%)	97	97	97	—	96.5
	n-ブチルアクリレート成分(%)	—	—	—	96	—
	HOA-MS成分(%)	3	—	—	—	—
	HOA-MPL成分(%)	—	3	—	—	—
	HOA-HH成分(%)	—	—	3	—	—
	アクリル酸成分(%)	—	—	—	4	3
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート成分(%)	—	—	—	—	0.5
	ガラス転移温度(℃)	-40	-42	-43	-23	-24
重量平均分子量(万)		52	53	48	62	75
粘着剤	重合体の配合量(重量部)	100	100	100	100	100
	架橋剤の配合量(重量部)					
	アルミニウムアセチルアセトネート	0.25	—	0.25	0.25	—
トルエンジイソシアネート		—	0.5	—	—	0.5
粘着性	SP粘着力(g/25mm) 23℃	800	450	750	600	680
	—30℃	基材破れ	1500	基材破れ	1400	1500
	PE粘着力(g/25mm) 23℃	600	250	550	500	450
	—30℃	200	200	200	*0~400	*0~400
	SP保持力(mm) 40℃	ずれ無し	ずれ無し	ずれ無し	ずれ無し	ずれ0.2
	ボールタック 23℃	18	19	19	11	7
	—10℃	6	7	7	3	4
	グローブタック(g/10mm) -30℃	110	110	120	0	0

HOA-MS : ヒドロキシエチルアクリレートと琥珀酸とのモノエステル(共栄社油脂工業製)

HOA-MPL : ヒドロキシエチルアクリレートとフタル酸とのモノエステル(共栄社油脂工業製)

HOA-HH : ヒドロキシエチルアクリレートとヘキサヒドロフタル酸とのモノエステル(共栄社油脂工業製)

(発明の効果)

に使用され得る。

特許出願人

積水化学工業株式会社

代表者 廣田 馨

上述の通り、本発明のアクリル系粘着剤組成物は、炭素数4～12のアルキル基を有する(メタ) アクリル酸アルキルエステル成分99.9～95重量%とヒドロキシエチル(メタ) アクリレートとジカルボン酸とのモノエステル成分0.1～5重量%とを共重合した重合体100重量部に、架橋剤として多官能基を有する有機化合物又は有機金属化合物0.001～5重量部を配合してなり、それにより低いガラス転移温度が維持され、例えば-20℃～-40℃という特に厳しい低温での保存や輸送にも十分に耐え得る粘着性能を有する粘着剤を得ることができる。

また、上記のアクリル系粘着剤組成物を用いた本発明の粘着テープ、ラベル、シートも、上記と同様に例えば-20℃～-40℃という特に厳しい低温での保存や輸送にも十分に耐え得る粘着性能を有するものとなり、近年、急速に増加している冷凍宅配便や冷凍食品の包装用粘着テープ、荷札用又は値札用粘着ラベルとして好適